

Исследование границы раздела слой–подложка в структурах Si–SiO₂–p-Si с кремниевыми квантовыми точками методом температурных зависимостей фотоэдс

© Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, Н.Е. Корсунская[¶], Т.Р. Старая, Л.Ю. Хоменкова,
А.В. Саченко, Y. Goldstein*, E. Savir*, J. Jedrzejewski*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Racah Institute of Physics, The Hebrew University,
91904 Jerusalem, Israel

(Получена 9 февраля 2010 г. Принята к печати 24 февраля 2010 г.)

Методом температурных зависимостей конденсаторной фотоэдс исследованы слои, полученные магнетронным напылением Si и SiO₂ на кремниевую подложку p-типа и содержащие кремниевые нанокристаллы в оксидной матрице. Изучено влияние на характеристики границы раздела слой–подложка ориентации подложки, а также естественного окисления слоя, предшествующего высокотемпературному отжигу, приводящему к образованию нанокристаллов Si в матрице SiO₂. Оценена плотность быстрых граничных состояний, захватывающих основные носители. Установлено, что в случае подложки с ориентацией (111) на границе раздела слой–подложка имеют место структурные изменения, вызванные напряжениями, возникающими при понижении температуры. Показано, что естественное окисление напыленного слоя, предшествующее высокотемпературному отжигу, вызывает рост величины заряда, встроенного в окисел.

1. Введение

В последние годы исследованию структур, содержащих кремниевые квантово-размерные кристаллиты в оксидной матрице (структуры nc-Si–SiO₂), уделяется значительное внимание. Такой интерес обусловлен, в частности, возможностью варьировать их оптические и люминесцентные характеристики, изменяя размеры наночастиц, а также возможностью возбуждать через кремниевые наночастицы примеси редкоземельных элементов в оксидной матрице, что создает предпосылки для создания светоизлучающих приборов, совместимых с кремниевой технологией.

Одним из распространенных методов получения таких структур является термическая декомпозиция нестехиометрического SiO_x, полученного магнетронным напылением. При этом в большинстве случаев используется совместное напыление Si и SiO₂. Для образования кристаллитов в оксидной матрице проводится высокотемпературный отжиг в области 900–1200°C в атмосфере Ar или N₂.

Характеристиками полученных слоев можно управлять, варьируя параметры процедуры напыления или процедуры отжига. Известен целый ряд работ, посвященных исследованию влияния температуры подложки [1,2], ее типа [3] и положения в системе, где происходит напыление [4], а также давления рабочего газа [3] и температуры отжига на структуру и размеры кремниевых включений [2,5–7], а также их люминесцентные характеристики [8].

Известно, что существенное влияние на эти характеристики оказывают границы раздела нанокристаллы–окисел. Влияние этих границ на электронные и опти-

ческие свойства нанокристаллов кремния изучалось в ряде экспериментальных и теоретических работ. Так, со-поставление данных, полученных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и фотолюминесценции слоев nc-Si/SiO₂, показало, что, как и в пористом кремнии, существенную роль в процессах безызлучательной рекомбинации играют уровни оборванных связей Si на границе нанокристалл–окисел (P_b -центров) [9,10]. Предполагалось также [11], что наличие окисла на поверхности кремниевых нанокристаллов приводят к появлению в запрещенной зоне nc-Si уровней дефектов, отвечающих за излучательные переходы. В соответствии с предложенной в [11] моделью уровни дефектов образуются вследствие формирования связей Si=O. Этот вывод подтверждается рядом теоретических работ [12,13]. В то же время в [14] указывалось, что подобные результаты могут быть получены также в случае, когда на поверхности nc-Si один атом O связывает два атома Si (одинарная связь).

В меньшей мере исследованы электронные свойства границ раздела слой–подложка. В то же время это важно с точки зрения их влияния на люминесцентные и транспортные свойства полученных слоев, а также для обеспечения эффективной инжекции носителей в активный слой, что существенно для создания светоизлучающих приборов. Некоторые сведения о границе раздела nc-Si–SiO₂ слой–подложка получены в работах [15–17] методом C–V-характеристик. В них был определен заряд в окисле и его зависимость от содержания избыточного кремния [16]. Этот заряд включает в себя фиксированный заряд в окисле и заряд на поверхностных состояниях на границе слой–подложки. В то же время наличие особенностей на C–V-характеристиках не позволило авторам однозначно выделить вклад поверхностных состояний.

[¶] E-mail: kors@isp.kiev.ua

Получить дополнительную информацию о поверхностных состояниях на границе слой–подложка и заряде в окисле можно, используя метод температурной зависимости фотоэдс. Этим методом исследовались граничные состояния на интерфейсе слой–подложка в пористом кремнии.

Отметим, что на люминесцентные характеристики магнетронно напыленных слоев и на дефекты вблизи границы раздела $nc\text{-}Si-SiO_2$ существенно влияют технологические условия их получения и, в частности, доступ кислорода в процессе напыления или при хранении напыленных слоев до высокотемпературного отжига [18]. Так, в слоях, напыленных в присутствии слабого потока воздуха и отожженных сразу после напыления, в спектрах ЭПР при комнатной температуре регистрировались лишь оборванные связи кремния (P_b -центры), а в слоях, хранившихся до отжига в течение нескольких месяцев, кроме P_b -центров, наблюдались также EX -центры [18], являющиеся дефектами избыточного кислорода в окисле вблизи границы раздела $nc\text{-}Si-SiO_2$. Можно думать, что указанные особенности технологии получения слоев могут влиять и на характеристики границы раздела слой–подложка.

В настоящей работе методом температурных зависимостей импульсной фотоэдс в слоях $nc\text{-}Si-SiO_2$, полученных магнетронным напылением Si и SiO_2 на Si -подложку, исследованы характеристики границ раздела слой–подложка, а также влияние на них ориентации подложки и выдерживания напыленных слоев на воздухе до высокотемпературного отжига.

2. Методика эксперимента

Слои SiO_x были получены методом магнетронного напыления из двух удаленных друг от друга мишней (кремния и диоксида кремния) на длинную (150 мм) кремниевую подложку, что позволяло варьировать содержание избыточного кремния C_{Si} вдоль слоя. Величина C_{Si} определялась способом, описанным в [8]. Использовались подложки p -типа ($p\text{-}Si$) двух ориентаций (100) и (111). Напыление проводилось в присутствии слабого потока воздуха (давление воздуха $P = 2.2 - 6.4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Для формирования нанокристаллов Si в SiO_2 -матрице напыленные слои подвергались отжигу при температуре 1150°С в потоке азота в течение 40 мин. Часть слоев отжигалась сразу после напыления, а часть — хранилась до отжига на воздухе в течение 6 месяцев. Толщина SiO_2-ncSi -слоев после отжига составляла ~ 800 нм. После отжига все слои были разрезаны на образцы длиной 10 мм. Исследовались образцы с большим содержанием избыточного кремния ($C_{Si} = 45 - 50\%$), отожженные как сразу после напыления (группа 1), так и через 6 месяцев после него (группа 2). Влияние ориентации подложки изучалось на образцах группы 2. Выбор величины C_{Si} определялся тем, что слои с таким

содержанием избыточного кремния практически не исследовались, в то время как в них может наблюдаться интенсивная фотoluminesценция [8]. Размеры нанокристаллов в исследуемых образцах составляли 5–6 нм [18].

Для измерения фотоэдс (V_{ph}), возникающей в структуре $SiO_2-ncSi-p\text{-}Si$, монтировался измерительный конденсатор, образец-слюда, на обратную сторону которой был нанесен полупрозрачный проводящий слой $SnO_2(Sb)$. Омический контакт на $p\text{-}Si$ наносился наплавлением индия. Фотоэдс, возникающую в конденсаторе SnO_2 —слой SiO_2-ncSi при освещении его импульсами света, регистрировали на запоминающем осциллографе. Источником импульсов света была лампа-вспышка ИСШ-100, генерирующая импульсы света с интенсивностью 10^{21} квант/($cm^2 \cdot s$) и длительностью 10 мкс в режиме одиночных импульсов или их цуга с частотой 1 Гц. Температурные зависимости фотоэдс измеряли при понижении температуры от 300 до 100 К при помещении измерительного конденсатора в криостат, в котором поддерживали вакуум 10^{-4} Па. Для повышения температуры конденсатора использовался электрический нагреватель, смонтированный в криостате.

Для зондирования границы слой–подложка образцы освещали через светофильтр ИКС-6 инфракрасным светом, который поглощается кремниевой подложкой, но практически не поглощается в слое с Si -нанокристаллами, о чем свидетельствуют данные по пропусканию слоев, идентичных исследуемым, но напыленных на прозрачную кварцевую подложку. В этом случае измеряемая фотоэдс возникает преимущественно в кремниевой подложке.

Величина фотоэдс V_{ph} , получаемая с помощью первого импульса света, в определенной области температур отличалась от значения V_{ph} , получаемого на втором импульсе. Это связано с захватом неосновных носителей во время действия первого импульса света на поверхностные ловушки границ раздела $p\text{-}Si$ -слой, которые не опустошались после его выключения [19]. Поэтому для корректного измерения значений V_{ph} образец после каждого измерения отогревался до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных носителей заряда, и затем охлаждался в темноте до температуры нового измерения первого и второго значений V_{ph} . Отметим, что сигналы фотоэдс на втором и последующих импульсах света не различались между собой, что свидетельствует о насыщении ловушек на границе слой–подложка неравновесными носителями уже при действии первого импульса света.

3. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости фотоэдс на образцах первой и второй групп на подложке с ориентацией (100) приведены на рис. 1 (кривые 1, 1' и 2, 2' соответственно). Кривые 1, 2 соответствуют значениям V_{ph} , измеренным при освещении первым импульсом света,

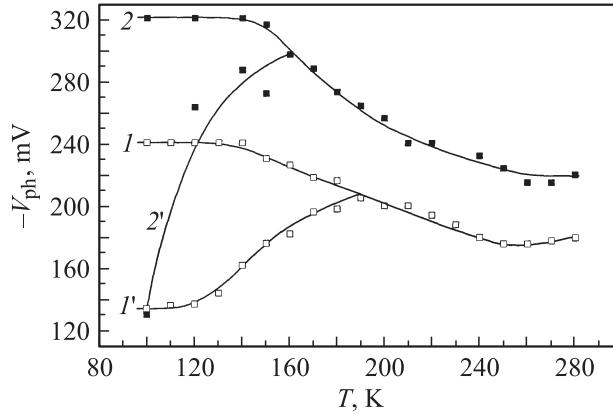


Рис. 1. Температурные зависимости фотоэдс, измеренные при возбуждении красным светом на образцах первой (криевые 1, 1') и второй (криевые 2, 2') групп на подложке с ориентацией (100). Кривые 1, 2 соответствуют значениям V_{ph} , измеренным при освещении первым импульсом света, а кривые 1', 2' — значениям V_{ph} , измеренным при освещении вторым импульсом.

а кривые 1', 2' — значениям V_{ph} , измеренным при освещении вторым импульсом. Все значения фотоэдс были отрицательны (знак „минус“ возникал при освещении на $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -электроде). Поскольку большая интенсивность света позволяет спрятать энергетические зоны $p\text{-Si}$ во время освещения [6], измеряемая величина фотоэдс равна с противоположным знаком граничному потенциалу $p\text{-Si}$ φ_s . Наблюдаемый при всех температурах положительный граничный потенциал φ_s соответствует приповерхностному изгибу энергетических зон $p\text{-Si}$ вниз. Отметим, что вклад фотоэдс Дембера в значение V_{ph} несуществен из-за выравнивания коэффициентов диффузии электронов и дырок вследствие взаимного рассеяния носителей при большой их концентрации [20].

Как видно из рис. 1, величина $\varphi_s = -V_{ph}$ при комнатной температуре для образца группы 1, измеренная при освещении первым импульсом света, в области температур ниже 250 К возрастила с понижением температуры (кривая 1), что обусловлено зарядкой быстрых граничных электронных состояний (ГЭС) дырками при перемещении уровня Ферми в объеме $p\text{-Si}$ по направлению к валентной зоне.

Для образца второй группы на такой же подложке величина фотоэдс при комнатной температуре, измеренная при освещении первым импульсом красного света, была заметно больше, чем для образца первой группы, и также возрастила с понижением температуры (рис. 1, кривая 2).

В образце второй группы на подложке с ориентацией (111) ход зависимости $\varphi_s = -V_{ph}$ от температуры существенно отличался от зависимости для образца этой же группы на подложке (100). Как видно из рис. 2 (кривая 1), при $T < 160$ К после участка роста φ_s с понижением температуры наблюдалось его уменьшение.

Такое поведение поверхностного потенциала обычно объясняется обратимой перестройкой системы ГЭС за счет механических напряжений на границе подложка–слой, которые возникают при понижении температуры [21].

Зависимость $\varphi_s(T) = -V_{ph}(T)$ позволяет определить плотность N_s быстрых ГЭС в исследуемых участках ниже середины запрещенной зоны кремния. Известно, что величина φ_s определяется суммой зарядов быстрых ГЭС и заряда, встроенного в окисел [21]. При этом изменение φ_s с температурой определяется только изменением заряда на быстрых ГЭС, а заряд, встроенный в окисел, не зависит от температуры. Отметим, что обычно расчет проводится при условии, что величина φ_s определяется в основном значением N_s , а величиной заряда, встроенного в окисел, можно пренебречь [22]. При этом величина N_s определяется наклоном кривой $\varphi_s(T)$ [22]. Рассчитанное таким образом распределение плотности быстрых ГЭС по энергиям ниже середины запрещенной зоны для разных образцов приведено на рис. 3 (кривые 1–3). Для проверки возможного влияния заряда, встроенного в окисел, на величину N_s мы выполнили расчеты как для случая отсутствия заряда, встроенного в окисел, так и в предположении, что φ_s при комнатной температуре на 90% определяется этим зарядом. Оказалось, что учет заряда, встроенного в окисел, не влияет существенно на величину плотности быстрых ГЭС, смешав лишь их энергетическое распределение ближе к валентной зоне. Как показали результаты расчетов, величины N_s в образцах обеих групп на подложке с ориентацией (100) примерно одинаковы и составляют в максимуме распределения $6 \cdot 10^{11}$ и $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для образцов первой и второй групп соответственно.

Для образца второй группы на подложке (111) плотность ГЭС можно рассчитать лишь для участка кривой $V_{ph}(T)$, на котором V_{ph} возрастает с понижением

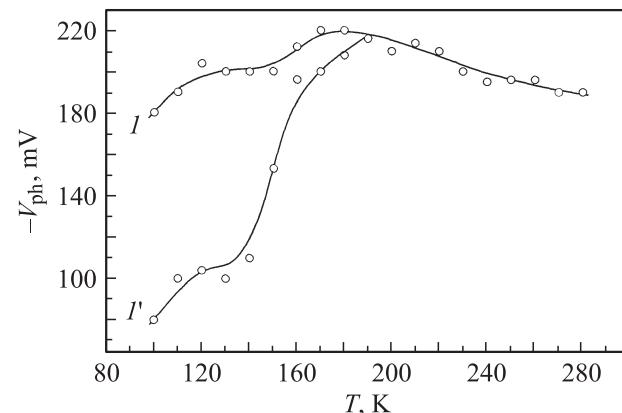


Рис. 2. Температурные зависимости фотоэдс, измеренные при возбуждении красным светом на образце второй группы (кривые 1, 1') на подложке с ориентацией (111). Кривая 1 соответствует значениям V_{ph} , измеренным при освещении первым импульсом света, а кривая 1' — значениям V_{ph} , измеренным при освещении вторым импульсом.

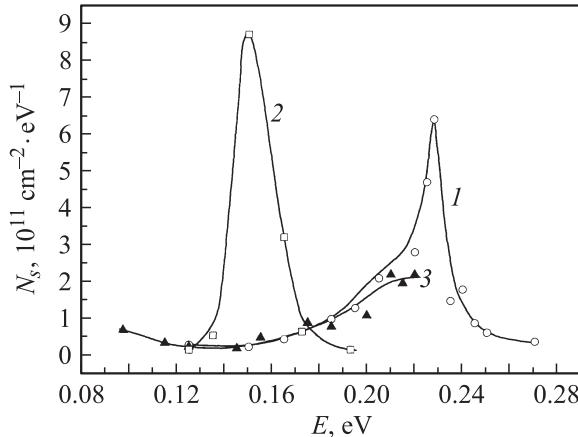


Рис. 3. Распределение плотности быстрых ГЭС по энергии ниже середины запрещенной зоны. Кривая 1 соответствует образцу группы 1 на подложке с ориентацией (100), кривая 2 — образцу группы 2 на подложке с ориентацией (100), кривая 3 — образцу группы 2 на подложке с ориентацией (111).

температуры. Результаты расчета показывают, что максимальная плотность ГЭС в этом образце составляет $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Как видно из рис. 1 и 2, для всех образцов при пониженных температурах значения φ_s , измеренные на втором импульсе красного света, меньше значений, полученных при освещении первым импульсом света (кривые 1' и 2'). Как отмечалось выше, это обусловлено захватом неравновесных электронов на поверхностные ловушки в p - Si во время освещения первым импульсом света, что обеспечивает фотопамять поверхностного потенциала [22].

4. Обсуждение результатов

Как видно из приведенных выше результатов, характеристики границы слой–подложка зависят от режима приготовления образцов, а также от ориентации подложки. Как показывает сравнение величин φ_s и N_s , образцы групп 1 и 2, полученные на одинаковых подложках, отличаются величиной заряда, встроенного в окисел. Действительно, значения φ_s в образцах группы 2 существенно превышают φ_s в образцах группы 1 (рис. 1, кривые 1, 2) в то время как плотность быстрых ГЭС в них примерно одинакова. Поскольку величина φ_s определяется суммой зарядов быстрых ГЭС и заряда, встроенного в окисел [21], это означает, что величина заряда, встроенного в окисел, в образцах группы 2 больше, чем в образцах группы 1. Этот заряд может быть обусловлен захватом носителей кремниевыми нанокристаллами [16], а также дефектами в окиселе. Таким образом, плотность нанокристаллов или состав дефектов в окисле в образцах двух групп заметно отличаются. Отметим, что исследования ЭПР [18] обнаруживают разницу в составе

дефектов на границах нанокристаллы–окисел, что может иметь место и для границы слой–окисел.

Что касается влияния ориентации подложки, то она проявляется в основном в том, что в образцах на подложке (111) при охлаждении наблюдается вызванная механическими напряжениями перестройка ГЭС, отсутствующая в образцах на подложке (100). Такую перестройку связывают со структурными изменениями на границе раздела $Si-SiO_2$ [23]. В частности, к изменению спектра быстрых ГЭС может привести изменение углов связи между граничными кремнекислородными тетраэдрами и в самих тетраэдрах [23–25]. По-видимому, такой процесс в случае исследуемых слоев более вероятен для границы SiO_2-Si (111), чем для границы SiO_2-Si (100), что вызвано, очевидно, разной структурой приграничного слоя. Отметим, что в кремнии, окисленном в сухом кислороде, в отличие от исследованных образцов перестройка ГЭС наблюдается в случае подложки (100), а не (111) [23]. Это связано, по-видимому, с особенностями формирования окисла и приграничного слоя подложки в слоях, полученных магнетронным напылением [26].

Таким образом, приведенные выше результаты демонстрируют заметное влияние на характеристики границы раздела слой–подложка и на заряд, встроенный в окисел, процессов, протекающих при хранении напыленных образцов до отжига. Наиболее существенным из них, очевидно, является окисление, хотя нельзя исключить и влияние насыщения слоя молекулами воды и гидроксильными группами.

5. Заключение

В слоях, полученных магнетронным напылением Si и SiO_2 на подложку p - Si и содержащих кремниевые нанокристаллы в матрице SiO_2 , исследованы электронные свойства границы раздела слой–подложка. Использовался метод температурных зависимостей конденсаторной фотоэдс. Изучалось влияние на температурную зависимость фотоэдс ориентации подложки, а также выдерживания напыленных образцов на воздухе до высокотемпературного отжига, приводящего к формированию нанокристаллов.

Оценена плотность состояний, захватывающих основные носители на границе слой–подложка. Установлено, что выдерживание образцов на воздухе до высокотемпературного отжига приводит к увеличению величины заряда, встроенного в окисел, что, по-видимому, связано с процессами окисления слоя. Показано, что на подложке с ориентацией (111) при понижении температуры наблюдается перестройка поверхностных состояний, что свидетельствует о наличии в этом случае механических напряжений на границе раздела слой–подложка. Такую перестройку связывают со структурными изменениями на границе раздела $Si-SiO_2$, в частности с изменением

углов связи между граничными кремнекислородными тетраэдрами и в самих тетраэдрах.

Список литературы

- [1] Li-ping You, C.L. Heng, S.Y. Ma, Z.C. Ma, W.H. Zong, Zheng-Iong Wu, G.G. Qin. *J. Cryst. Growth*, **212**, 109 (2000).
- [2] S. Charvet, R. Madelon, R. Rizk. *Sol. St. Electron.*, **45**, 1505 (2001).
- [3] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, C. Busseret, A. Souifi, G. Guillot. *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 29 (2000).
- [4] D.H. Pearson, A.S. Edelstein. *Nanostructured Mater.*, **11** (8), 1111 (1999).
- [5] H. Seifarth, R. Grotzschel, A. Markwitz, W. Matz, P. Nitzsche, L. Rebohle. *Thin Sol. Films.*, **330**, 202 (1998).
- [6] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 38 (1985).
- [7] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **15**, S2887 (2003).
- [8] L. Khomenkova, N. Korsunska, V. Yukhimchuk, B. Jumayev, T. Torchynska, Vivian Hernandez, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedrzejewski. *J. Luminecs.*, **102–103**, 705 (2003).
- [9] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (26), 5512 (2003).
- [10] M. Baran, B. Bulakh, N. Korsunska, L. Khomenkova, J. Jedrzejewski. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **27**, 285 (2004).
- [11] N. Daldozzo, M. Luppi, S. Issicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Formassini, R. Grisenti, F. Rossa, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Friolo, C. Spinella, F. Iacona. *Phys. Rev. B*, **68**, 085327-1 (2003).
- [12] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 097401 (2002).
- [13] M. Luppi, S. Ossicini. *J. Appl. Phys.*, **94**, 2130 (2003).
- [14] I. Vasiliev, J.R. Chelikowsky, R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, **65**, 121302(R) (2002).
- [15] М.Д. Ефремов, С.А. Аржанникова, В.А. Володин, Г.Н. Кацаев, Д.В. Марин. *Вестн. Новосиб.ГУ. Сер. физ.*, **2**, 51 (2007).
- [16] И.В. Антонова, М.Б. Гуляев, З.Ш. Яновицкая, В.А. Волошин, Д.В. Марин, М.Д. Ефремов, Ю. Goldstein, J. Jedrzejewski. *ФТП*, **40** (10), 1229 (2006).
- [17] I.V. Antonova, M.B. Gulyaev, E. Savir, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Phys. Rev. B*, **77** (12), 125318 (2008).
- [18] N. Baran, B. Bulakh, E. Venger, N. Korsunska, L. Khomenkova, T. Stara, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedrzejewski. *Thin Sol. Films*, **517**, 5468 (2009).
- [19] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988) гл. 5, с. 110.
- [20] З.С. Грибников, В.И. Мельников. *ФТП*, **2** (9), 1352 (1968).
- [21] В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. *Основы физики микроЭлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник* (Киев, Наук. думка, 1978).
- [22] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. *УФЖ*, **42**, 1333 (1997).
- [23] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, Г.Ф. Романова, П.И. Диценко, В.А. Чернобай. *Микроэлектроника*, **22** (3), 51 (1993).
- [24] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремни и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [25] Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Ю.Ф. Новотоцкий-Власов. *Вестн. МГУ. Физика*, **16** (1), 84 (1975).
- [26] L. Khomenkova, N. Korsunska, T. Stara, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski, E. Savir, C. Sada, Yu. Emirov. *Def. Dif. Forum*, **272**, 87 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of layer–substrate interface in the structures nc-Si–SiO₂–p-Si with the method of temperature dependence of the surface photovoltage

E.F. Venger, S.I. Kirillova, N.E. Korsunska, T.R. Stara, L.Yu. Khomenkova, A.V. Sachenko, Y. Goldstein, E. Savir*, J. Jedrzejewski**

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine
* Racah Institute of Physics,
Hebrew University,
91904 Jerusalem, Israel

Abstract Si–SiO₂ layers with silicon nanocrystallines prepared by magnetron sputtering on silicon substrates of p-type were investigated with the method of temperature dependence of the surface photovoltage. The influence of substrate orientation as well as natural oxidation prior high temperature annealing, resulting in crystalline formation in oxide matrix, on characteristics of interface layer–substrate was studied. The density of fast surface electron states captured major carriers was evaluated. It was established that in the case of substrate with (111) orientation the structure changes stimulated by strains appeared under cooling take place. It is shown that oxidation of as deposited layer before high temperatures annealing results in the increase of the fixed charge in the oxide.